A. Vicario

1

0

Botanique



Les stipules sont des appendices de l'apparence des feuilles que l'on trouve à l'aisselle des feuilles et des branches dans un grand nombre de plantes. Ces stipules réguliers dans certaines familles sont quelquefois d'excellents caractères. Ils dérivent de la gaîne qui est la continuation des tissus de la plante. Chez les ombellifères on constate une gaîne énorme qui subsiste toujours ou à peu près ; Dans l'angélique (angelica archangelica) ~~elle~~ prennent des dimensions notables, ainsi que dans le Pastinaca sativa, ~~en~~

~~Ce~~ Chez les rubiacées exotiques, par exemple le café, on remarque deux feuilles opposées et dans la partie annulaire de la tige qui sépare les 2 feuilles, une série de petits appendices folliiformes qu'on prenait pour des feuilles, les comparant aux rubiacées indigènes. Chez elles, la garance, les gallium surtout, les feuilles sont verticillées. On pensait donc que chez les rubiacées exotiques deux feuilles seulement s'étaient développées et que les autres étaient restées à l'état rudimentaire.

Dans les ~~d~~ monocotylédones, ~~les lgt~~, les graminées, il n'y a pas de feuilles, ce sont des gaînes embrassant la tige. ~~et~~

A. Vicario

Concours de 1ère année. —



Chimie minérale —

Composés oxygénés de l'azote. —

Les composés oxygénés de l'azote sont au nombre de cinq.

le protoxyde d'azote	$Az\,O$ (équival.)	ou	Az^2O (notation atomique)
le bioxyde	$Az\,O^2$	- - - - - -	Az^2O^2 ou AzO^{2}
l'acide azoteux	$Az\,O^3$	- - - - - -	Az^2O^3 ~~ou~~ (Az^2O^3)
l'acide hypoazotique	$Az\,O^4$	- - - - - -	Az^2O^4 ou AzO^2
l'acide azotique	$Az\,O^5$	- - - - - -	Az^2O^5 Az^2O^5

Ces composés jouissent des propriétés communes suivantes. Ils sont facilement décomposables par la chaleur ; l'acide hypoazotique étant le plus stable mais étant cependant décomposé par les étincelles électriques. L'hydrogène agit sur eux en donnant de l'eau et de l'azote à une température plus ou moins élevée — Sous l'influence de la mousse de platine, il se produit de l'ammoniaque $Az\,H^3$ et de l'eau.

Ces propriétés sont générales, Elles s'appliquent à chacun des composés oxygénés de l'azote. Je vais maintenant étudier chacun d'eux en particulier.

Protoxyde d'Azote. ($Az\,O$ ou Az^2O)

Equivalent en poids = 22

équiv.t en volume $Az\,O$ 2 v.
Az^2O^2 4 v.

Le protoxyde d'azote a été étudié par Priestley, Davy — et Hales. Il se prépare en décomposant par la chaleur un sel ammoniacal, l'azotate (l'azotite donnerait de l'azote) — On introduit dans un ballon l'azotate d'ammoniaque. Ce ballon est muni d'un tube abducteur qui se rend sur la cuve à mercure. — On chauffe peu et il est surtout ~~ind~~ nécessaire de ne pas dépasser 250°, car alors la réaction devient brusque, la décomposition est violente. (Mr Riche a mentionné un grave accident, arrivé ainsi à un préparateur d'un dentiste du boulevard des Italiens.)

2/

La formule de la réaction est la suivante

$$AzH^4O, AzO^5 = 2AzO + 4HO.$$

En remplaçant Az = 14 H = 1 O = 8 on obtiendrait le rendement.

Propriétés physiques — Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, inodore, d'une saveur sucrée ; un peu soluble dans l'eau et dont la densité est moindre que celle de l'eau, environ 0,99. Il a été liquéfié par Faraday dans un tube de verre recourbé et fermé dont une extrémité plonge dans la glace ou mieux dans un mélange de glace et de sel marin. Cet appareil simple a servi pour beaucoup de liquéfactions et est appelé tube de Faraday. Le gaz se liquéfie donc sous sa propre pression et à une température voisine de $-8°$ à $-10°$. Il brûle avec une flamme bleue et

Propriétés chimiques. Sous l'action de la chaleur, il se décompose en azote et oxygène

$$AzO = Az + O \quad (éq) \qquad Az^2O = Az^2 + O \quad (n. atom)$$

L'oxygène le transforme en a. hypoazotique $AzO + 3O = AzO^4$

L'hydrogène se combine à l'oxygène du protoxyde d'azote pour donner de l'eau et met l'azote en liberté. Mais si l'on fait passer l'hydrogène et le protoxyde d'azote sur de la mousse de platine, l'azote d'abord mis en liberté se combine à l'hydrogène pour donner de l'Ammoniaque. La mousse de platine, à cause de sa porosité, emprisonne les gaz et donne lieu à cette réaction. ~~action que~~ Berzélius avait appelé cette propriété de la mousse de platine, force catalytique.

Le protoxyde d'azote entretient la combustion. Si l'on plonge dans un flacon rempli de ce gaz un morceau de phosphore ou de soufre, il brûle avec dégagement de chaleur et de lumière. Un morceau de charbon enflammé y brûle de même. ~~Tout corps qui dégagera avec l'oxygène~~ Pour qu'il y ait décomposition, il faut que le corps mis en présence du gaz, jouisse d'une plus grande affinité pour l'oxygène que l'azote qui lui est combiné, ou qu'il puisse dégager en se combinant à l'oxygène plus de chaleur que celle dégagée par la combinaison de l'azote et de l'oxygène. (L'azote et l'oxygène ne peuvent pas donner du protoxyde d'azote directement) Cette propriété comburante du protoxyde d'azote l'a fait confondre avec l'oxygène ; je vais donner les différences qui existent entre ces deux gaz.

1° Si l'on fait arriver de l'oxygène dans une éprouvette renfermant du

protoxyde d'azote, ce protoxyde s'oxydera davantage et donnera lieu à ~~deux~~ composé oxygéné que j'étudierai plus loin et qui est l'acide hypoazotique, caractérisé par sa couleur rouge jaunâtre. Ainsi, si c'est protoxyde - formation de vapeurs rutilantes.

Si le gaz était de l'oxygène, une nouvelle quantité d'oxygène ne lui apporterait aucune modification.

2°. Une seconde différence sera donnée en considérant la solubilité dans l'eau. Le protoxyde est soluble, l'oxygène ne l'est pas. En tous cas, le protoxyde est beaucoup plus soluble que l'oxygène.

3° par l'eudiomètre. On renferme 100 volumes du gaz dans l'eudiomètre et l'on fait arriver 100 vol. d'hydrogène. On fait passer l'étincelle électrique. L'hydrogène se combine à l'oxygène pour donner de l'eau. Dans le cas du protoxyde d'azote 100 v. H se combinent à 50 v. d'oxygène pour donner 100 vol. d'eau et il reste 100 vol. d'azote - corps n'entretenant pas la combustion. Cette expérience réalise l'analyse du protoxyde d'azote.

Si le gaz avait été de l'oxygène. Les 100 vol. d'hydrogène ne se seraient combinés qu'à ~~aux~~ 50 vol. d'oxygène et il serait resté un résidu de 50 v. d'oxygène entretenant la combustion, ce que l'on aurait constaté au moyen d'une allumette présentant quelques points en ignition. On peut faire arriver quantité suffisante d'hydrogène et alors.

Si résidu gazeux - Azote. Le corps était AzO

Si pas de résidu — O

(si on a employé l'eudiomètre à eau, il reste toujours un petit résidu gazeux).

Analyse. — La méthode eudiométrique qui m'a servi à distinguer l'oxygène du protoxyde d'azote peut servir d'analyse -

	100 v.	de protoxyde.
on introduit	100 v.	d'hydrogène.
Résidu	100 v.	d'Azote.

Donc. 100 vol. de protoxyde renferment 100 v. d'Azote unis avec condensation à 50 v. d'oxygène ~~d'azote~~. Pr 2 volumes AzO — 2 v. Azote Az 1 v. O ce qui a fait donner comme formule en notation atomique Az^2O.

Il vaut mieux employer l'eudiomètre à mercure que l'eudiomètre à eau car l'eau renferme un peu d'air et au moment du passage de l'étincelle un vide se fait, par suite le dégagement de cet air et augmente le volume gazeux restant. Si on avait employé de l'eau privée d'air par l'ébullition les gaz s'y seraient dissous en petite quantité. De plus l'emploi de l'eudiomètre à eau aurait l'inconvénient de mettre en présence de l'eau un corps qui y est soluble -

On peut faire l'analyse de ce gaz en se servant d'une cloche courbe

on enferme un volume déterminé de protoxyde dans la cloche remplie de mercure ~~et~~ et reposant sur la cuve à mercure — on introduit dans l'ampoule un morceau de potassium ou de sulfure de baryum on le chauffe — il absorbe l'oxygène et l'azote reste comme résidu.

La considération des densités amène à la composition ~~du gaz~~ dont la formule est AzO. —

Le protoxyde d'azote jouit de propriétés anesthésiques, qui le font employer assez souvent aujourd'hui. Son action est loin d'être pénible, car il excite la gaîté, ce qui l'a fait appeler gaz hilarant du paradis. —

Bioxyde d'azote

AzO^2 (éq) Az^2O^4 — $Az\theta$ (atom) $Az^2\theta^2$

éq. en vol. 2 AzO^2 · éq. poids 30
— 4 Az^2O^4 — 60

Le bioxyde d'azote se prépare par l'action de l'acide azotique sur le cuivre. On introduit dans un flacon tubulé de l'eau, de la limaille de cuivre (on peut le faire suivre d'un flacon laveur contenant de l'eau ou une lessive alcaline pour arrêter l'acide azotique qui pourrait être entraîné) puis un tube abducteur permettant de le recueillir sur la cuve à eau. On verse par un tube à entonnoir de l'a. azotique. La formule de la réaction est la suivante.

$$3\,Cu + 4\,AzO^5,HO = 3\,CuO,AzO^5 + \underline{AzO^2} + 4\,HO.$$

Au commencement de la réaction, il se passe un fait à remarquer, le bioxyde d'azote formé donne avec l'air du flacon de l'acide hypoazotique, qui se dissout dans l'eau et par suite occasionne une élévation de l'eau dans le tube abducteur et un abaissement dans le tube de sûreté, par lequel l'acide est versé. —

Quelques instants après, l'oxygène de l'air de l'appareil ayant été employé à la production d'acide hypoazotique, le bioxyde d'azote se dégage. Il faut avoir soin de refroidir le flacon producteur, si l'on veut avoir du bioxyde pur, car il peut y avoir réduction de l'acide azotique. — De plus, en laissant le flacon s'échauffer, au lieu d'obtenir comme résidu de l'azotate de cuivre bleu on obtient un sous-azotate vert. — Le meilleur moyen pour avoir du bioxyde d'azote pur est d'employer le mercure. —

Propriétés — Le bioxyde d'azote est un gaz incolore. On ne peut pas dire s'il est inodore et insipide ~~puisque dès~~ car, aussitôt à l'air il se change en acide hypoazotique. Sa densité est plus forte que celle de l'air. — Il a été longtemps regardé comme permanent, c'est-à-dire ne pouvant être ni liquéfié ni solidifié, mais

en Décembre 1877. MM. Pictet de Genève et Cailletet (à l'École normale de Paris) ont réussi au moyen de leurs appareils à le liquéfier au moyen d'un très grand froid et d'une très forte pression. –
– Donc – action de l'oxygène ou de l'air – production d'acide hypoazotique

$$AzO^2 + 2O = AzO^4$$

Hydrogène. – L'hydrogène donne de l'eau et de l'azote $AzO^2 + 2H = 2HO + Az$
En se servant de la mousse de platine, on peut constater la production d'ammoniaque. – $AzO^2 + 5H = 2HO + AzH^3$

Le bioxyde d'azote entretient la combustion – Le phosphore, le charbon bien enflammés y brûlent, mais avec moins d'éclat que dans le protoxyde d'azote. Le soufre même bien enflammé n'y brûle que difficilement. – Pour qu'il y ait décomposition, il faut que le corps qu'on met en présence du bioxyde dégage en se combinant à l'oxygène plus de chaleur que celle qui se dégage dans la combinaison de l'Azote ~~et~~ de pour l'oxygène. – (L'azote et l'oxygène ne se combinent pas directement).

Le bioxyde d'azote joue un rôle très important dans la fabrication de l'acide sulfurique – il sert, en résumé, à transporter l'oxygène de l'air sur l'acide sulfureux –

Analyse – Son analyse peut se faire au moyen de l'eudiomètre à eau, ou mieux de l'eudiomètre à mercure, en raison de ce que j'ai dit plus haut pour le protoxyde d'azote. – On fait arriver 200 volumes de bioxyde, puis 200 vol. d'hydrogène. On fait passer l'étincelle électrique et l'on constate un résidu de 100 volumes d'azote. Les 200 volumes d'hydrogène se sont combinés à 100 vol. d'oxygène pour donner de l'eau (200 vol. vapeur). et il est resté 100 v. d'azote. Par conséquent, les 200 volumes de bioxyde renferment 100 vol. d'azote et 100 vol d'oxygène unis sans condensation. – De là la formule atomique Az^2O^2 ou AzO.
On peut encore faire l'analyse au moyen de la cloche courbe. – en chauffant du sulfure de baryum ou de potassium, dans un volume déterminé de gaz.
La considération des densités amène à t établir la formule AzO^2 équiv.
Donc 2 volumes de bioxyde d'azote renferment 1 vol. d'Azote uni à 1 vol d'oxygène sans condensation. –

Acide azoteux = $Az O^3$ $Az^2 O^3$.

L'acide azoteux est un corps très-instable, qu'il est impossible de conserver gazeux, mais qui peut être conservé quelques heures lorsqu'il est en solution. Il est d'une couleur bleue, et son instabilité ~~est cause de ce~~ fait qu'il est mal connu.

Préparation – 1° Il se prépare en faisant arriver du bioxyde d'azote et de l'oxygène dans un flacon maintenu à $-20°$.

$$Az O^2 + O = Az O^3$$

2° par action de l'ac. hypoazotique et du bioxyde d'azote à basse température

$$Az O^4 + Az O^2 = 2 Az O^3$$

3° en partant de l'azotite de plomb $PbO, Az O^3$, et en faisant agir l'hydrogène sulfuré. $PbO, AzO^3 + HS = AzO^3, HO + PbS$. – Le sulfure de plomb se précipite et on obtient une solution d'acide azoteux qu'on peut évaporer dans le vide.

Si l'acide azoteux libre ne se conserve pas, il n'en est pas de même de ses sels car les azotites sont très-stables. Ils s'obtiennent par calcination incomplète des azotates. C'est ainsi que l'azotate de potasse calciné incomplètement donne de l'azotite de potasse $KO, AzO^5 = 2O + KO, AzO^3$.

On traite ensuite par l'alcool qui dissout l'azotite tandis que l'azotate y est insoluble.

Acide hypoazotique – $Az O^4$ $Az O^2$ ou $Az^2 O^4$

L'acide hypoazotique se prépare au moyen de l'azotate de plomb.

1° On chauffe dans une cornue de l'azotate de plomb. Il se ~~forme de l'oxygène~~ décompose en acide azotique et en oxyde de plomb. L'ac. azotique se décompose à son tour en oxygène et acide hypoazotique. La formule de la réaction est donc $PbO, AzO^5 = PbO + O + AzO^4$.

2° Il se forme dans un grand nombre de réactions; dans les oxydations au moyen de l'acide azotique. Comme il est le plus stable des composés oxygénés de l'azote il se trouve dans toutes les réactions de ces corps.

Propriétés – L'acide hypoazotique est un gaz rouge orangé, d'une odeur caractéristique et d'une saveur brûlante. Il est plus lourd que l'air – sa densité approche de 1,247. Il est soluble dans l'eau. Il a été liquéfié facilement en le faisant arriver dans un tube en U plongeant dans un mélange de glace et de sel. Il se présente alors sous l'aspect d'un liquide rouge, qui bout à 18° à peu près et qui émet à la températ. ordre des vapeurs nommées vap. rutilantes.

Il attaque les tissus fortement - et colore la peau en jaune. Il devient un toxique dangereux s'il pénètre dans les muqueuses et dans les bronches. - ~~C'est un oxydant énergique~~. L'oxygène n'a aucune action sur lui, du moins, à température ordre ou même à température élevée. - La chaleur le décompose difficilement - et sous l'influence des étincelles électriques, il se décompose en oxygène et azote $Az O^4 = Az + 4 O$.

La vapeur d'eau agit sur lui en donnant de l'acide azotique, propriété utilisée dans la fabrication de l'acide sulfurique.

$$3 Az O^4 + 2 Ho = Az O^5, Ho + Az O^2$$

Le bioxyde d'azote au contact de l'air donnera $Az O^4$.

L'hydrogène donnera de l'azote et de l'eau ou de l'ammoniaque et de l'eau suivant les circonstances dans lesquelles on opère $Az O^4 + 4 H = Az + 4 Ho$

si. mousse de platine $Az O^4 + 7 H = Az H^3 + 4 Ho$

- L'ac. hypoazotique peut jouer le rôle de corps simple - Il peut remplacer l'hydrogène dans certaines conditions. C'est ainsi qu'il se substitue à H dans la benzine pour donner de la nitrobenzine. - mononitrée. binitrée.

$$C^{12} H^6 = C^{12} H^5 (H) \quad C^{12} H^5 (Az O^4) \text{ mononitrée}$$
$$= C^{12} H^4 (H^2) \quad C^{12} H^4 (Az O^4)^2 \text{ binitrée.}$$

- L'analyse montre que l'acide hypoazotique renferme pour 4 volumes ($Az O^4$) 2 vol. d'azote pour 4 v. d'oxygène condensés en 4 volumes. -

Acide azotique -

L'acide azotique existe sous trois états - anhydre $Az O^5$

Monohydraté $Az O^5, Ho$

Quadrihydraté $Az O^5, 4 Ho$.

1° L'acide azotique anhydre a été découvert par H. Ste Claire Deville en faisant passer un courant de chlore sur du nitrate d'argent -

2° Il peut s'obtenir en faisant agir avec précaution de l'acide phosphorique anhydre sur de l'acide azotique monohydraté. -

Acide azotique hydraté :

L'acide azotique est connu depuis fort longtemps. – Raymond Lulle – L'arabe Geber – l'ont connu sous le nom d'eau forte et c'est bien souvent sous ce nom qu'il est désigné.

Préparation – On le prépare en chauffant dans une cornue de l'azotate de potasse (1 éq) avec 2 équivalents d'acide sulfurique. L'acide sulfurique se combine à la potasse pour donner ~~de l'acide~~ du sulfate de potasse ou du moins du bisulfate de potasse et l'acide azotique est mis en liberté. –

$$KO, AzO^5 + 2\,SO^3, HO = AzO^5, HO + ~~HO~~ KO, 2\,SO^3 + , \quad (KO, HO, 2SO^3)$$

En n'employant qu'un équivalent d'acide sulfurique, on n'aurait que la moitié de l'acide azotique – ~~et si l'on chauff~~ avec formation encore de bisulfate de potasse – Si on veut chauffer fortement ce dernier de façon à le décomposer en sulfate et acide sulfurique qui réagirait sur l'azotate, on décompose l'acide azotique $KO, AzO^5 + 2SO^3, HO = \frac{1}{2} AzO^5, HO + \frac{1}{2} KO, AzO^5 + \frac{1}{2} KO, HO, 2SO^3$.

Au commencement de la réaction, l'acide azotique produit ne trouvant pas d'eau pour s'hydrater (car l'acide sulfurique retient son eau énergiquement) se décompose – en acide hypoazotique et oxygène – ce qui explique la production des vapeurs rutilantes que l'on aperçoit au début –

Cette préparation de laboratoire, se fait en recevant l'acide azotique distillé dans un ballon plongeant dans une terrine remplie d'eau et sur lequel tombe un courant d'eau – on obtient ainsi l'acide fumant.

Dans ~~l'acide~~ l'industrie, on remplace l'azotate de potasse par l'azotate de soude, qui donne un meilleur rendement. La formule de la réaction est $NaO, AzO^5 + 2SO^3, HO = NaO, HO, 2SO^3 + AzO^5, HO$.

– Si l'on considère les deux formules – et si on remplace [K par 39, Na par 23, Az – 14, O 8, H 1] on peut voir que pour 101 de nitrate de potasse, on obtient 63 d'acide azotique AzO^5, HO, tandis que cette même quantité d'acide azotique est donnée par 85 d'azotate de soude – Ce dernier produit donne un produit impur, car il est mêlé de chlorure, iodure et bromure de sodium : il est cependant employé de préférence au sel de nitre KO, AzO^5 – cet azotate de soude se trouve en bancs considérables du chili – aussi est-il appelé Salpêtre du Chili. –

Dans l'industrie, au lieu d'employer de l'acide sulfurique concentré, à 66°, on employe de l'acide sulfurique à 56° tel qu'il sort des chambres de plomb, ce qui fait qu'au lieu d'avoir de l'acide azotique monohydraté, on obtient de l'acide azotique quadrihydraté.

L'opération se fait dans des cylindres ou dans des fours. — on introduit le sel de soude et verse l'acide sulfurique au moyen d'un entonnoir — on le retire, lute l'ouverture avec de l'argile et chauffe — L'acide azotique produit se rend dans des vases de terre placés au dehors — Les fours donnent un avantage sur les chaudières, cylindres, en plomb. car l'acide sulfurique concentré ne les attaque pas, mais elles le sont par l'acide non concentré.

L'acide azotique contient de l'ac. sulfurique. de l'acide hypoazotique —

L'acide hypoazotique est séparé par la méthode de blanchiment — (bain de sable)

L'Azotate de Pb. donnera $PbSO^4 + AzO^5.HO$.

Le temps me manque pour compléter la question —

L'acide azotique agit d'autant plus violemment sur ~~l'acide~~ les métalloïdes qu'il est plus concentré — c'est le contraire pour les métaux —

Le Ph. plongé dans l'acide azotique concentré donne de l'acide phosphorique réaction brusque —

Si l'on emploie de l'acide un peu étendu, la réaction est plus calme —

Si l'on plonge du fer dans l'acide concentré, aucune action ne se produit — il devient même inattaquable dans l'acide étendu — (état passif.)

Pour qu'il soit attaqué, il faut le toucher avec une lame de platine ~~et~~ alors l'attaque se fait.

A. Sicard

Concours de 1re année —

La liqueur acide a donné par l'hydrogène sulfuré un précipité jaune clair, soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque soluble dans AzH^4O,CO^2, donnant avec l'appareil de Marsh des taches noires solubles dans KO, ClO. — etc —

As.

Liqueur pptait si neutralisée, et AzH^4S.
ppté noir avec AzH^4S.
Color. rouge avec C^2AzKS^2
ppté bleu avec ferrocyanure

Fe (max.

Ppté filtré — Liqueur ne donne pas de ppté avec AzH^4O,CO^2 — ni avec oxalate d'AzH^3.
peut obtenir par agitation phosphate ammo-niaco-magnésien —

Mg.

La liqueur traitée par NaO,CO^2 filtrée — et exactement neutralisée donne ppté

SO^3

Dissous dans HCl

A. Vicaire

A. Vicario



Physique

La chaleur latente de fusion ~~est~~ d'un corps est la quantité de chaleur exprimée en calories qu'il faut donner à l'unité de poids de ce corps pour le fondre sans élever sa température -

La chaleur latente de ~~f~~ volatilisation d'un corps est la quantité de chaleur exprimée en calories qu'il faut donner à un corps pris à sa température de fusion pour le ~~volatiliser~~ vaporiser sans élever sa température -

Ces chaleurs latentes se déterminent par la méthode des mélanges. Mrs Desains et de la Provostaye ont établi que la chaleur latente de fusion de la glace est 79,c 25.